

=USA 6,478,866



6

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 198 01 759 A 1**

②① Aktenzeichen: 198 01 759.6
②② Anmeldetag: 20. 1. 98
④③ Offenlegungstag: 22. 7. 99

⑤① Int. Cl.⁶:
C 09 D 17/00
C 09 B 67/20
C 09 D 11/02
C 09 D 7/02
B 01 F 17/00
C 09 K 7/02
C 07 C 317/16
C 07 C 309/00
C 14 C 3/18
C 08 K 5/00
D 21 H 21/28

DE 198 01 759 A 1

// B01F 17/42,17/50, 17/10,17/12,17/52, C08G 8/18,8/28,C09C 1/00,3/00

⑦① Anmelder:
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

⑦② Erfinder:
Nyssen, Peter Roger, Dipl.-Ing., 41542 Dormagen,
DE; Zarges, Wolfgang, Dipl.-Chem. Dr., 51065 Köln,
DE; Brand, Achim, 51065 Köln, DE; Roick, Thomas,
Dipl.-Ing. Dr., 51375 Leverkusen, DE; Geiger, Hans
Peter, Dipl.-Ing., 51503 Rösrath, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤④ Wäßrige Pigmentpräparationen
- ⑤⑦ Wäßrige Pigmentpräparationen, enthaltend
- a) wenigstens ein Pigment,
 - b) wenigstens ein Kondensationsprodukt auf Basis von
 - A) sulfonierten Aromaten,
 - B) Aldehyden und/oder Ketonen und gegebenenfalls
 - C) einer oder mehrerer Verbindungen, ausgewählt aus der Gruppe der nicht sulfonierten Aromaten, Harnstoff und Harnstoffderivaten und
 - c) wenigstens ein Polyetherpolyol mit einem Siedepunkt bei Normaldruck von größer 150°C,
- eignen sich hervorragend zum Pigmentieren natürlicher oder synthetischer Materialien.

DE 198 01 759 A 1

Die Erfindung betrifft wäßrige Pigmentpräparationen, ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung zum Pigmentieren natürlicher und synthetischer Materialien.

Wäßrige Pigmentpräparationen sind aus dem Stand der Technik bereits bekannt wie beispielsweise in DE-A 32 31 299, EP-A 816 406 sowie in DE-A 41 25 458.

Diese Pigmentpräparationen weisen jedoch noch gewisse anwendungstechnische Nachteile auf. Die vorliegende Erfindung betrifft nun wäßrige Pigmentpräparationen, enthaltend

- 10 a) wenigstens ein Pigment,
- b) wenigstens ein Kondensationsprodukt auf Basis von
 - A) sulfonierten Aromaten,
 - B) Aldehyden und/oder Ketonen und gegebenenfalls
 - C) einer oder mehrerer Verbindungen, ausgewählt aus der Gruppe der nicht sulfonierten Aromaten, Harnstoff
- 15 und Harnstoffderivaten und
- c) wenigstens ein Polyetherpolyol mit einem Siedepunkt bei Normaldruck von größer 150°C.

Die Pigmente der erfindungsgemäßen Pigmentpräparationen unterliegen keine Beschränkung. Sie können organischer oder anorganischer Natur sein. Geeignete anorganische Pigmente der Komponente a) sind beispielsweise Oxidpigmente wie Eisenoxide, Titandioxid, Nickeloxide, Chromoxide und Cobaltblau sowie Zinksulfide, Ultramarin, Sulfide der Seltenen Erden, Wismut-Vanadat sowie Ruß, wobei Ruß im Rahmen dieser Anmeldung auch als Pigment betrachtet wird. Insbesondere sind zu nennen saure bis alkalische Ruße nach dem Gas- oder Furnaceverfahren sowie chemisch oberflächen-modifizierte Ruße, beispielsweise sulfo- oder carboxylgruppenhaltige Ruße.

Geeignete organische Pigmente sind beispielsweise solche der Monoazo-, Disazo-, verlackte Azo-, β -Naphthol-, Naphthol AS-, Benzimidazol-, Disazokondensations-, Azo-Metallkomplex-, Isoindolinon- und Isoindolin-Reihe, ferner polycyclische Pigmente beispielsweise aus der Phthalocyanin-, Chinacridon-, Perylen-, Perinon-, Thioindigo-, Anthrachinon-, Dioxazin-, Chinophthalon- und Diketopyrrolopyrrol-Reihe. Es kommen auch Mischkristallisate (solid solutions) der genannten Pigmente, Mischungen organischer und/oder anorganische Pigmente, mit organischen und/oder anorganischen Pigmenten wie beispielsweise Ruß beschichtete Metall-, Glimmer- oder Talkumpigmente, z. B. im CVD-Verfahren mit Eisenoxid beschichtetes Mica (Schichtsilikat) sowie Mischungen der genannten Pigmente untereinander in Betracht. Außerdem sind zu nennen verlackte Farbstoffe wie Ca-, Mg- und Al-Lacke von Sulfonsäure- und/oder Carbonsäuregruppen-haltigen Farbstoffen.

Kondensationsprodukt der Komponente b)

35 Auf Basis von bedeutet, daß das Kondensationsprodukt gegebenenfalls aus weiteren Reaktanden neben A, B und gegebenenfalls C hergestellt wurde. Vorzugsweise werden die Kondensationsprodukte im Rahmen dieser Anmeldung jedoch nur aus A, B und gegebenenfalls C hergestellt.

Als sulfonierten Aromaten der Komponente A) werden im Rahmen dieser Anmeldung auch sulfomethylierte Aromaten verstanden. Bevorzugte sulfonierten Aromaten sind: Naphthalinsulfonsäuren, Phenolsulfonsäuren, Dihydroxybenzolsulfonsäuren, sulfonierter Ditolyether, sulfomethyliertes 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon, sulfoniertes Diphenylmethan, sulfoniertes Biphenyl, sulfoniertes Hydroxybiphenyl, insbesondere 2-Hydroxybiphenyl, sulfoniertes Terphenyl oder Benzolsulfonsäuren.

Als Aldehyde und/oder Ketone der Komponente B) kommen insbesondere aliphatische, cycloaliphatische sowie aromatische in Frage. Bevorzugt sind aliphatische Aldehyde, wobei besonders bevorzugt Formaldehyd sowie andere aliphatische Aldehyde mit 3 bis 5 C-Atomen in Frage kommen.

Als nicht sulfonierten Aromaten der Komponente C) kommen beispielsweise Phenol, Kresol, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon oder Dihydroxydiphenylmethan in Frage.

Als Harnstoffderivate können beispielsweise Dimethylolharnstoff, Melamin oder Guanidin genannt werden.

50 Als bevorzugtes Kondensationsprodukt der Komponente b) wird eines auf Basis von

A) wenigstens einem sulfonierten Aromaten, ausgewählt aus der Gruppe von Naphthalinsulfonsäuren, Phenolsulfonsäuren, Dihydroxybenzolsulfonsäuren, sulfonierter Ditolyether, sulfomethyliertes 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon, sulfoniertes Diphenylmethan, sulfoniertes Biphenyl, sulfoniertes Hydroxybiphenyl, insbesondere 2-Hydroxybiphenyl, sulfoniertes Terphenyl und Benzolsulfonsäuren,

B) Formaldehyd und gegebenenfalls

C) einer oder mehreren Verbindungen, ausgewählt aus der Gruppe von Phenol, Kresol, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon, Dihydroxydiphenylmethan, Harnstoff, Dimethylolharnstoff, Melamin und Guanidin

60 eingesetzt.

Das bei der Kondensation bevorzugt erhaltene Kondensationsprodukt besitzt vorzugsweise einen mittleren Kondensationsgrad von 1 bis 150, besonders bevorzugt von 1 bis 20, insbesondere von 1 bis 5.

Die Kondensationsprodukte der Komponente b) können als wäßrige Lösung oder Suspension oder als Feststoff beispielsweise als Pulver oder Granulat, vorzugsweise als sprühtrocknetes Pulver oder Granulat, eingesetzt werden.

65 Bevorzugte Kondensationsprodukte der Komponente b) weisen einen anorganischen Salzgehalt von unter 10 Gew.-%, vorzugsweise unter 5 Gew.-%, insbesondere unter 1 Gew.-% auf, bezogen auf die eingesetzte wäßrige Lösung bzw. Suspension der Komponente bzw. bezogen auf den eingesetzten Feststoff der Komponente b).

Ebenfalls bevorzugt ist es, restmonomerenarme bis restmonomerenfreie Kondensationsprodukte der Komponente b)

einzusetzen.

Unter "monomerenarm" wird ein Restmonomergehalt von weniger als 30 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 20 Gew.-%, bezogen auf das Kondensationsprodukt, insbesondere < 10 Gew.-%, vorzugsweise < 5 Gew.-%, verstanden. Unter Restmonomeren werden in diesem Zusammenhang, die zur Herstellung des Kondensationsproduktes eingesetzten Reaktanden verstanden.

Derartige salzarme und restmonomerenarme Kondensationsprodukte sind beispielsweise aus EP-A 816 406 bekannt.

Die Kondensationsprodukte der Komponente b) können beispielsweise dadurch hergestellt werden, daß man zunächst die sulfonierten Aromaten der Komponente A) gegebenenfalls im Gemisch mit nicht sulfonierten Aromaten der Komponente C) durch Umsetzung der zugrundeliegenden Aromaten mit einem Sulfonisierungsmittel vorzugsweise Schwefelsäure, insbesondere konzentrierte Schwefelsäure, Chlorsulfonsäure, Amidosulfonsäure oder Oleum, herstellt.

Auf 1 mol des der Komponente A) zugrundeliegenden Aromaten werden vorzugsweise 0,4 bis 3,2 mol, insbesondere 0,8 bis 1,6 mol Sulfonisierungsmittel eingesetzt.

Anschließend erfolgt die Kondensation mit Aldehyden und/oder Ketonen der Komponente B), vorzugsweise Formaldehyd, gegebenenfalls zusammen mit weiteren Verbindungen der Komponente C). Die Kondensation erfolgt vorzugsweise in wäßriger Lösung bei einem pH-Wert von 0 bis 9. Hierbei werden vorzugsweise pro Mol des sulfonierten Aromaten A) bzw. pro Mol einer Mischung aus sulfonierten Aromaten der Komponente A) und nicht sulfonierten Aromaten der Komponente C) 0,4 bis 1,5 mol, insbesondere 0,4 bis 1,0 mol der Komponente B) eingesetzt.

Daran schließt sich gegebenenfalls die Neutralisation des sulfonsauren Kondensationsproduktes der Komponente b) mit einer Base an.

Die Abtrennung der anorganischen Säure oder ihrer Salze sowie die Verringerung des Restmonomergehaltes kann beispielsweise mittels Membrantrennverfahren durchgeführt werden. Als bevorzugte Membrantrennverfahren kommen dabei die Ultrafiltration, die Diffusionsdialyse oder Elektrodialyse in Frage.

Die bei den Membrantrennverfahren vorzugsweise bei der Ultrafiltration eingesetzten Membranen besitzen in einer bevorzugten Ausführungsform ein molecular-weight-cut-off (MWCO) von 1 000 bis 10 000 Dalton.

Die Abtrennung der anorganischen Säure mit Hilfe eines Membrantrennverfahrens erfolgt vorzugsweise auf dem Wege der Diafiltration mit säurestabilen Ultra- oder Nanofiltrationsmembranen in Querstromfiltrationsweise. Als geeignete Membranen sind dabei beispielsweise Polyhydantoinmembranen zu nennen, wie sie aus EP-A 65 20 44 bekannt sind.

Bevorzugte Membranen für diesen Zweck besitzen ein MWCO-level von 2 000 bis 10 000 Dalton. Gegebenenfalls wird bei diesem Verfahrensschritt gleichzeitig aufkonzentriert.

Die Erfindung betrifft weiterhin noch neue Präparationen, enthaltend wenigstens ein Kondensationsprodukt b1) auf Basis von 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon, sulfonierter Ditolylderivat und Formaldehyd; 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon, Phenolsulfonsäure und Formaldehyd; 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon, Natriumbisulfit, Formaldehyd und Harnstoff, Naphthalinsulfonsäure, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon und Formaldehyd; sulfoniertes Terphenyl und Formaldehyd; und/oder sulfoniertes 2-Hydroxybiphenyl und Formaldehyd.

Diese erfindungsgemäßen Präparationen der Kondensationsprodukte b1) besitzen einen anorganischen Salzgehalt von < 10 Gew.-%, insbesondere < 5 Gew.-%, besonders bevorzugt < 1 Gew.-%, bezogen auf die Präparation.

Weiterhin besitzt das Kondensationsprodukt b1) einen mittleren Kondensationsgrad von 1 bis 150, vorzugsweise 1 bis 20, insbesondere kleiner gleich 5, vorzugsweise von 1 bis 5.

Die erfindungsgemäße Präparation enthaltend das Kondensationsprodukt b1) besitzt vorzugsweise einen Restmonomergehalt von weniger als 30 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 20 Gew.-%, insbesondere weniger als 10 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 5 Gew.-%, bezogen auf das Kondensationsprodukt b1).

Diese erfindungsgemäßen Präparationen werden vorzugsweise durch Herstellung der Kondensationsprodukte b1) und anschließender membran technischer Behandlung und gegebenenfalls Trocknung erhalten. Als Membrantrennverfahren kommen die oben genannten in Frage. Im wesentlichen können die aus EP-A 816 406 bekannten Verfahrensparameter eingehalten werden.

Die die Komponente b1) enthaltende Präparation kann beispielsweise als wäßrige Lösung oder Suspension oder als Feststoff beispielsweise als Pulver oder Granulat vorzugsweise als sprühgetrocknetes Pulver oder Granulat eingesetzt werden.

Die Präparation, enthaltend die Komponente b1) wird vorzugsweise als Komponente b) der erfindungsgemäßen wäßrigen Pigmentpräparationen eingesetzt.

Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung der erfindungsgemäßen das Kondensationsprodukt b1) enthaltenden Präparation als Gerbstoffe, Verflüssiger, Bohrhilfsmittel oder Dispergiermittel.

Die Verwendung der erfindungsgemäßen bzw. erfindungsgemäß erhaltenen Präparationen als Dispergatoren ist vorzugsweise dadurch gekennzeichnet, daß man zu einer wäßrigen Suspension eines Feststoffes, insbesondere eines Pigments, vorzugsweise organischen Pigment, und/oder Farbstoffes und/oder optischen Aufheller und/oder Pflanzenschutzmittel die erfindungsgemäße bzw. erfindungsgemäß erhaltene Präparation zugibt und die Suspension gegebenenfalls homogenisiert, beispielsweise in einem Naßzerkleinerungsaggregat wie einer Perlmühle.

Dabei werden z. B. niedrig-viskose lagerstabile Dispersionen erhalten, die gegebenenfalls sprühgetrocknet werden.

Zur Herstellung von bevorzugten erfindungsgemäßen Pigmentpräparationen werden eine oder mehrere erfindungsgemäßen Präparationen auf die Oberfläche der Pigmente aufgebracht. Dies kann beispielsweise während oder nach der Pigmentsynthese, bei einem Finishingprozeß, bei der Einarbeitung des Pigmentes in einem Anwendungsmedium oder bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Pigmentpräparation (wie oben beschrieben) geschehen.

Die Verwendung der erfindungsgemäßen bzw. erfindungsgemäß erhaltenen Präparationen als Verflüssiger, insbesondere als Betonverflüssiger oder Bohrhilfsmittel ist vorzugsweise dadurch gekennzeichnet, daß man zu einer zu verflüssigenden Suspension oder Feststoff die erfindungsgemäße bzw. erfindungsgemäß erhaltene Präparation, vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf die zu verflüssigende Suspension, gegebenenfalls zusammen mit Wasser zugibt.

Die Verwendung der erfindungsgemäßen bzw. erfindungsgemäß erhaltenen Präparationen als Gerbstoffe ist vorzugsweise dadurch gekennzeichnet, daß man ein gegerbtes Leder, beispielsweise chromgegerbtes Leder (wet blue), in Gegenwart der erfindungsgemäßen bzw. erfindungsgemäß erhaltenen Präparation neutralisiert, nachgerbt, färbt und/oder fettet. Üblicherweise werden diese Verfahrensschritte alle unter dem Begriff "Nachgerbung" zusammengefaßt.

Als Polyetherpolyol-Komponente c) kommen vorzugsweise Homo-, Co- oder Block-Co-Polyetherpolyole in Frage, die vorzugsweise durch Umsetzung von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid mit Wasser oder mit niedermolekularen Alkoholen, die mindestens zwei Hydroxygruppen besitzen wie beispielsweise Ethylenglykol, 1,2- oder 1,3-Propandiol, 1,2- oder 1,4-Butandiol, Hexandiol, Glycerin oder Pentaerythrit oder mit niedermolekularen Aminen, die mindestens zwei Aminogruppen mit reaktionsfähigen Wasserstoffatomen tragen, wie Ethylendiamin oder Diethylentriamin, hergestellt werden. Bevorzugte Polyetherpolyole sind Polyalkylenglykole, die ein als Zahlenmittel bestimmtes mittleres Molekulargewicht von 200 bis 11 000 g/mol, insbesondere 200 bis 4 000, besonders bevorzugt 250 bis 1 000 besitzen. Ganz besonders bevorzugt sind Polyethylenglykole und/oder Polypropylenglykole, insbesondere Polyethylenglykole mit einem mittleren Molekulargewicht von 200 bis 800 g/mol sowie Tripropylenglykol.

Bevorzugte erfindungsgemäße Pigmentpräparationen enthalten

- 2 bis 70, insbesondere 10 bis 50 Gew.-% Pigment der Komponente a), insbesondere organisches Pigment, bezogen auf die Präparation.
- 0,1 bis 120, insbesondere 0,2 bis 60 Gew.-% Kondensationsprodukt der Komponente b), bezogen auf Pigment der Komponente a),
- 1 bis 30, vorzugsweise 2 bis 20 Gew.-% Polyetherpolyol der Komponente c), bezogen auf die Präparation sowie
- 29 bis 97 Gew.-% Wasser, bezogen auf die Präparation.

Die bevorzugte Menge des Kondensationsproduktes b) beträgt 0,2 bis 10, insbesondere 0,5 bis 6 mg/m², bezogen auf die spezifische Oberfläche des Pigmentes (B.E.T.) der Komponente a). Die spezifische Oberfläche kann beispielsweise nach der sogenannten BET-Methode bestimmt werden.

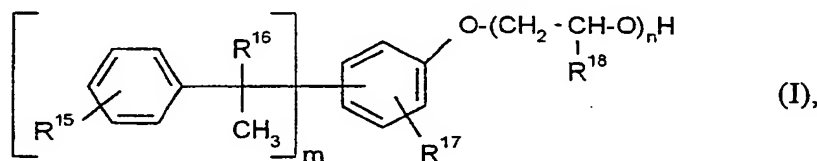
Die erfindungsgemäße Pigmentpräparation kann darüberhinaus weitere Zusätze enthalten. Besonders bevorzugt enthält sie als weitere Komponente d) ein nichtionogenes oder anionogenes Dispergiermittel ausgewählt aus der Gruppe:

- d1) Sulfobernsteinsäureester, Alkylbenzolsulfonate und sulfatierte, alkoxylierte Fettsäurealkohole oder deren Salze und/oder
- d2) Ligninsulfonate nach dem Sulfit- und Kraftverfahren und/oder
- d3) Oxalkylierungsprodukte und/oder deren Ester, die durch Anlagerung von gegebenenfalls substituierten Styrolen an gegebenenfalls substituierten Phenolen und Umsetzung mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid erhalten werden.

Als alkoxylierte Fettsäurealkohole der Komponente d1) werden insbesondere solche mit 5 bis 120, vorzugsweise 5 bis 60, insbesondere mit 5 bis 30 Ethylenoxid versehene C₆-C₂₂-Fettsäurealkohole, die gesättigt und ungesättigt sind, insbesondere Stearylalkohol, verstanden. Besonders bevorzugt ist ein mit 8 bis 10 Ethylenoxideinheiten alkoxylierter Stearylalkohol. Die sulfatierten alkoxylierten Fettsäurealkohole liegen vorzugsweise als Salze, insbesondere als Alkali oder Aminsalze, vorzugsweise als Diethylaminsalz vor.

Als Ligninsulfonate der Komponente d2) kommen solche, die nach dem Sulfit- oder Kraft-Verfahren gewonnen werden. Vorzugsweise handelt es sich um Produkte, die zum Teil hydrolysiert, oxidiert, propoxyliert, sulfoniert, sulfomethyliert oder desulfoniert und nach bekannten Verfahren fraktioniert werden, z. B. nach dem Molekulargewicht oder nach dem Sulfonierungsgrad. Auch Mischungen aus Sulfit- und Kraftligninsulfonaten sind gut wirksam. Besonders geeignet sind Ligninsulfonate mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht zwischen 1 000 und 100 000, einem Gehalt an aktivem Ligninsulfonat von mindestens 80% und vorzugsweise mit niedrigem Gehalt an mehrwertigen Kationen. Der Sulfonierungsgrad kann in weiten Grenzen variieren.

Als bevorzugte Dispergiermittel der Komponente d3) werden Verbindungen der Formel (I) und/oder (II) eingesetzt, wie sie beispielsweise aus DE-A 197 12 486 bekannt sind.



worin

R¹⁵ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl bedeutet,

R¹⁶ für Wasserstoff oder CH₃ steht,

R¹⁷ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkoxycarbonyl oder Phenyl bedeutet,

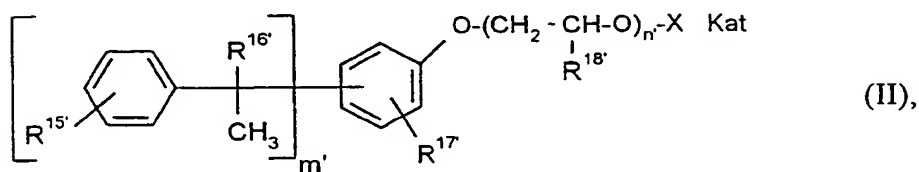
m eine Zahl von 1 bis 4 bedeutet,

n eine Zahl von 6 bis 120 bedeutet,

R¹⁸ für jede durch n indizierte Einheit gleich oder verschieden ist und für Wasserstoff, CH₃ oder Phenyl steht, wobei im

Falle der Mitanwesenheit von CH₃ in den verschiedenen -(CH₂-CH(R¹⁸)-O)-Gruppen in 0 bis 60% des Gesamt-Wertes von n R¹⁸ für CH₃ und in 100 bis 40% des Gesamtwertes von n R¹⁸ für Wasserstoff steht und wobei im Falle der Mitanwesenheit von Phenyl in den verschiedenen -(CH₂-CH(R¹⁸)-O)-Gruppen in 0 bis 40% des Gesamtwertes von n R¹⁸ für Phenyl und in 100 bis 60% des Gesamtwertes von n R¹⁸ für Wasserstoff steht.

Ester der Alkoxylierungsprodukte (I) der Formel (II)



in der R^{15} , R^{16} , R^{17} , R^{18} , m' und n' den Bedeutungsumfang von R^{15} , R^{16} , R^{17} , R^{18} , m bzw. n , jedoch unabhängig hiervon, annehmen,

X die Gruppe $-\text{SO}_3^-$, $-\text{SO}_2^-$, $-\text{PO}_3^-$ oder $-\text{C}(\text{O}-\text{R}^{19})-\text{COO}^-$ bedeutet,

Kat ein Kation aus der Gruppe von H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ oder $\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_3^+$ ist, wobei im Falle von $\text{X} = -\text{PO}_3^-$ zwei Kat vorliegen

und

R^{19} für einen zweiwertigen aliphatischen oder aromatischen Rest steht, vorzugsweise für C_1 - C_4 -Alkylen, insbesondere Ethylen, C_2 - C_4 - einfach ungesättigte Reste, insbesondere Acetylen oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl, insbesondere ortho-Phenylen steht, wobei als mögliche Substituenten vorzugsweise C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkoxycarbonyl oder Phenyl in Frage kommen.

Die in DE-A 197 12 486 genannten Vorzugsformen dieser beiden Verbindungen (I) und (II) sind auch Bestandteil dieser Anmeldung.

Als weitere Komponente e) können beispielsweise polymere Dispergiemittel eingesetzt werden. Dies sind beispielsweise die Verbindungen, die im Verzeichnis "Water-Soluble Synthetic Polymers: Properties and Behavior" (Volume I + II by Philip Molyneux, CRC Press, Florida 1983/84) genannt sind, anzusehen.

Weitere polymere Dispergiemittel sind beispielsweise wasserlösliche sowie wasseremulgierbare Verbindungen in Frage, z. B. Homo- und Copolymerisate, Pfropf- und Pfropfcopolymerisate sowie statistische Blockcopolymerisate.

Besonders bevorzugte polymere Dispergiemittel sind beispielsweise AB-, BAB- und ABC-Blockcopolymere. In den AB- oder BAB-Blockcopolymeren ist das A-Segment ein hydrophobes Homopolymer oder Copolymer, das eine Verbindung zum Pigment sicherstellt und der B-Block ein hydrophiles Homopolymer oder Copolymer oder ein Salz davon und stellt das Dispergieren des Pigmentes im wäßrigen Medium sicher. Derartige polymere Dispergiemittel und deren Synthese sind beispielsweise aus EP-A-518 225 sowie EP-A-556 649 bekannt.

Weitere Beispiele geeigneter polymerer Dispergiemittel sind Polyethylenoxide, Polypropylenoxide, Polyoxymethylene, Polytrimethylenoxide, Polyvinylmethylether, Polyethylenimine, Polyacrylsäuren, Polyarylamide, Polymethacrylsäuren, Polymethacrylamide, Poly-N,N-dimethyl-acrylamide, Poly-N-isopropylacrylamide, Poly-N-acrylglycinamide, Poly-N-methacrylglycinamide, Polyvinylalkohole, Polyvinylacetate, Copolymere aus Polyvinylalkoholen und Polyvinylacetaten, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylloxazolidone, Polyvinylmethyloxazolidone.

Weiterhin sind natürliche polymere Dispergiemittel wie Cellulose, Stärke, Gelatine oder deren Derivate als polymere Dispergiemittel von Bedeutung. Besonders kommen Polymere aus Aminosäureeinheiten z. B. Polylysin, Polyasparaginsäure usw. in Frage.

Als weitere anionische Dispergiemittel sind beispielsweise zu nennen: Alkylsulfate, Ethersulfate, Ethercarboxylate, Phosphatester, Sulfosuccinatamide, Paraffinsulfonate, Olefinsulfonate, Sarcosinate, Isothionate und Taurate.

Die Komponente d) wird vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 100, insbesondere 0,1 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Pigment der Komponente a) eingesetzt. Vorzugsweise werden sie in einer Menge von 0,1 bis 8, insbesondere 0,1 bis 4 mg/m², bezogen auf die spezifische Oberfläche (bestimmt nach der sogenannten B.E.T.-Methode z. B. durch N_2 -Adsorption an Pulverpigment) des Pigmentes der Komponente a) eingesetzt.

Weiterhin können die Pigmentpräparationen weitere für Präparationen dieser Art übliche Zusatzstoffe enthalten, wie z. B. nicht-ionogene oder anionogene Netzmittel, anorganische oder organische Verdickungsmittel oder Thixotropierungsmittel sowie Konservierungsmittel.

Als Konservierungsmittel sind beispielsweise Isothiazolidone beispielsweise 1,2-Benzisothiazol-3-(2H)-on, Chlor-2-methyl-4-isothiazolin-3-on oder 2-Methyl-4-isothiazolin-3-on, Pentachlorphenolnatrium, 1,3,5-Triethylolhexahydro-s-triazin oder Gemische davon zu verstehen, die im allgemeinen in einer Menge von 0 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 0,5 Gew.-%, insbesondere 0,0001 bis 0,2 Gew.-%, bezogen auf die Präparation, eingesetzt werden.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Pigmentpräparationen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die einzelnen Bestandteile der Präparationen mit Wasser in Naßzerkleinerungsaggregaten homogenisiert. Dabei wird vorzugsweise das Pigment der Komponente a) beispielsweise in Pulver- oder Granulatform oder als wäßrige Suspension beispielsweise als wasserfeuchter Presskuchen zusammen mit wenigstens einem Teil der Komponente b) und c) sowie gegebenenfalls d) und/oder e) und gegebenenfalls weiteren Zusatzstoffen und Wasser, vorzugsweise deionisiertes Wasser, zu einer homogenen Mahlsuspension beispielsweise mittels Rührwerksbütte oder Dissolver als beispielhafte Naßzerkleinerungsaggregate gegebenenfalls in Verbindung mit einer Vorzerkleinerung angeschlagen, d. h. eingebracht und homogenisiert.

Die Mahlsuspension kann außerdem Anteile niedrigsiedender Lösungsmittel (Siedepunkt $< 150^\circ\text{C}$) enthalten, die im Verlauf der anschließenden Feinmahlung durch Verdampfung ausgetragen werden können. Sie kann aber auch Anteile höhersiedender Lösungsmittel oder weiterer Zusätze, wie sie oben beschrieben sind z. B. Mahlhilfs-, oder Benetzungsmittel, Verdickungsmittel, enthalten.

Die Naßzerkleinerung umfaßt sowohl die Vorzerkleinerung als auch die Feinmahlung. Vorzugsweise liegt die Pigmentkonzentration der Suspension dabei oberhalb der gewünschten Konzentration der fertigen Pigmentpräparation. Die gewünschte Pigmentendkonzentration wird vorzugsweise im Anschluß an die Naßzerkleinerung eingestellt. Im An-

schluß an die Vorzerkleinerung erfolgt eine Mahlung auf die gewünschte Partikelfeinverteilung. Für diese Mahlung kommen Aggregate wie z. B. Kneier, Walzenstühle, Knetschnecken, Kugelmöhlen, Rotor-Stator-Möhlen, Dissolver, Korundscheibenmöhlen, Schwingmöhlen und insbesondere schnellaufende, kontinuierlich oder diskontinuierlich beschickte Rührwerkskugelmöhlen mit Mahlkörpern mit einem Durchmesser von 0,1 bis 5 mm in Frage. Die Mahlkörper können dabei aus Glas, Keramik oder Metall, z. B. Stabil sein. Die Mahltemperatur liegt vorzugsweise im Bereich von 0 bis 250°C, in der Regel jedoch unter 70°C, insbesondere unterhalb des Trübungspunktes der eingesetzten Dispergiertmittel der Komponente b) und gegebenenfalls d) und gegebenenfalls weiterer und gegebenenfalls eingesetzter grenzflächenaktiven Mittel.

In einer ebenfalls bevorzugten Verfahrensweise kann die Mahlung teilweise oder vollständig in einem Hochdruckhomogenisator oder in einem sogenannten Strahldispersgator (bekannt aus DE-A 195 36 845) erfolgen, wodurch der Gehalt an Mahlkörperabrieb in der Suspension bzw. die Abgabe von löslichen Stoffen aus den Mahlkörpern (z. B. Ionen aus Glaskörpern) auf ein Minimum reduziert bzw. vollständig vermieden werden kann.

Die Feindeinstellung der Pigmentpräparation auf die gewünschte Pigmentkonzentration erfolgt vorzugsweise im Anschluß an die Mahlung durch Zusatz von gegebenenfalls weiterem Wasser, gegebenenfalls restlichen Dispergiertmittel der Komponente b) oder d) oder e) und gegebenenfalls weitere, gegebenenfalls weiteres Polyetherpolyol der Komponente c) sowie gegebenenfalls weitere Zusätze wie beispielsweise Konservierungsmittel. Hierbei wird die erfindungsgemäße Pigmentpräparation vorzugsweise auf einen pH-Wert von 5 bis 9, insbesondere von 6 bis 8 eingestellt.

Im Anschluß an die Naßzerkleinerung und gegebenenfalls Einstellung können die Pigmentpräparationen auch mittels einer Trocknung in ein Pulver oder Granulat überführt werden, beispielsweise durch Sprühtrocknung.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin die Verwendung der Pigmentpräparation zum Pigmentieren und Färben von natürlichen und synthetischen Materialien.

Aufgrund ihrer besonderen Schaumarmut, der ausgezeichneten Feinverteilung, verbunden mit einer hohen Farbstärke und Brillanz (gute Coloristik), insbesondere bei organischen Pigmenten sowie ausgezeichneten rheologischen Eigenschaften und sehr guter Lagerstabilität, können die erfindungsgemäßen Pigmentpräparationen insbesondere zur Herstellung wäßriger Dispersions- und Druckfarben und wäßrige Lacksysteme (z. B. Industrie- und Bautenlacke) verwendet werden.

Insbesondere sind sie zur Einfärbung von Papier in der Masse, für den Papierstrich und zur Einfärbung von Non-Woven und Folien geeignet.

Die erfindungsgemäßen Pigmentpräparationen zeigen bei Verwendung in wäßriger Polyacrylat-, Polyester- und Polyurethansystemen eine sehr gute Verträglichkeit (Flokkulationsstabilität), gute Mischbarkeit und rheologisches Verhalten, hohe Farbstärke und sehr gute coloristische Eigenschaften, insbesondere Brillanz.

Sie sind insbesondere geeignet zum Einfärben, worunter auch Abtönen verstanden wird, von den verschiedenen, in der Praxis anzutreffenden weißen, üblicherweise TiO₂ und/oder BaSO₄ enthaltenden Dispersionsanstrichfarben oder -putzen, deren Basis beispielsweise modifizierte Polyvinylacetate, (Poly)acrylate oder (Poly)styrolacrylate oder Latex sein können.

Beispielsweise lassen sie sich leicht und ohne Flokkulation in handelsübliche Außenanstrich-Weißfarben einbringen und ergeben beim Aufziehen und Verstreichen einwandfreie Anstriche mit hoher Farbstärke und Brillanz.

Die Verwendung der erfindungsgemäßen Pigmentpräparationen in wäßrige Bindemittelsysteme (z. B. Dispersionsfarben-, Dispersionsputz-, Druck-, Lack- und Beschichtungssystemen) ist vorzugsweise dadurch gekennzeichnet, daß die zur Einstellung des gemischten Farbtons und Farbstärke erforderliche Menge des oder der erfindungsgemäßen Pigmentpräparation(en) in das wäßrige Bindemittelsystem, in dem gegebenenfalls TiO₂, BaSO₄ oder andere anorganische Weißpigmente feinteilig dispergiert sind, beispielsweise von Hand oder maschinell mittels z. B. Rührwerksapparaturen einbringt und homogen verteilt, gegebenenfalls zusammen mit weiteren üblichen Zuschlagstoffen, und mittels allgemein bekannter Verfahren wie z. B. Streichen, Spritzen, Rollen, Rakeln, Tauchen die Beschichtung auf den verschiedenen Substraten durchführt.

Darüberhinaus sind die erfindungsgemäßen Pigmentpräparationen für die Verwendung in Drucktinten für den Ink-Jet-Druck sehr gut geeignet.

Der Ink-Jet Druck ist an sich bekannt und erfolgt im allgemeinen so, daß die Drucktinte in ein Aufnahmegefäß eines Tintenstrahl-Druckkopfes gefüllt wird und in kleinen Tröpfchen auf das Substrat gesprüht wird. Der Tintenausstoß in Tröpfchenform erfolgt dabei vorzugsweise über einen piezoelektrischen Kristall, eine beheizte Kanüle (Bubble- oder Thermo-Jet-Verfahren) oder mechanische Druckerhöhung, wobei Druck auf das Tintensystem ausgeübt wird und so Tintentropfen herausgeschleudert werden. Dabei werden die Tröpfchen aus einer oder mehreren kleinen Düsen gezielt auf das Substrat wie z. B. Papier, Holz, Textilien, Kunststoff oder Metall geschossen. Durch elektronische Ansteuerung werden die einzelnen Tröpfchen auf dem Substrat zu Schriftzeichen oder graphischen Mustern zusammengefaßt.

Möglich ist auch ein Verfahren, bei dem mittels elektrostatischer Ablenkung aus einem Tintenstrahl kleinste Volumina in Form von Tropfen auf ein Substrat gebracht werden.

Insbesondere sind die erfindungsgemäßen Pigmentpräparationen geeignet zur Einfärbung, worunter auch die Nuancierung verstanden wird, von Papier in der Masse, Papierstrichfarben sowie Non-woven und Folien, beispielsweise Celluloseacetatfolien.

Die Einfärbung von Papier in der Masse ist vorzugsweise dadurch gekennzeichnet, daß man in einem 1. Schritt beispielsweise Zellstoff oder eine Zellstoffmischung, zusammen mit Wasser, üblichen Füllstoffen wie z. B. anorganische Weißpigmente, Kalziumcarbonat, Kaolin, den erfindungsgemäßen Pigmentpräparationen sowie gegebenenfalls übliche Hilfsmittel wie z. B. Leimungsmittel, Naßfestmittel, Entschäumer in einem geeigneten Aggregat wie z. B. sogenannte Holländer, Pulper oder Mischbütte bei ausreichender Turbulenz aufschlägt, anschließend (Schritt 2) die Stoffmischung durch Zugabe von Wasser, gegebenenfalls weiteren üblichen Hilfsmitteln wie z. B. Naßfestmittel, Retentionsmittel, Mittel zur Einstellung des pH-Wertes weiter verdünnt und im Anschluß daran (Schritt 3) die so erhaltene Stoffmischung dem Stoffauflauf einer Papiermaschine zuführt, auf der die Blattbildung und Trocknung zum gewünschten Papier erfolgt. Die Zugabe der erfindungsgemäßen Pigmentpräparation kann auch im Anschluß an Schritt 1 in der Mischbütte oder in Ver-

bindung mit Schritt 2 erfolgen.

Hierbei zeichnen sich die erfindungsgemäßen Pigmentpräparationen durch ein hervorragendes Retentionsverhalten (hohe Farbausbeute) und geringe Schaumneigung im Verlauf des Herstellverfahrens aus. Selbst bei hohen Einfärbungen von mehr als 10 Gew.-% der Pigmentpräparationen, bezogen auf Zellstoff, ist die Schaumneigung so gering, daß der Einsatz von Entschäumern auf ein Minimum reduziert werden kann.

Die erfindungsgemäßen Pigmentpräparationen besitzen eine hervorragende Dispergier- und Verteilbarkeit in hydrophilen Medien. Weiterhin besitzen sie eine sehr niedrige Antrocknungs- und Austrocknungsneigung in und am Gebinde.

Beispiel 1

0,95 mol 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon und 1,7 mol sulfoniertes Ditolyether wurden in wäßriger Lösung mit 1,4 mol Formaldehyd kondensiert. Das Kondensationsprodukt wurde bei einem Transmembrandruck von 40 bar und einer Temperatur von 55°C einer Querstromfiltration unterzogen. Eingesetzt wurden dabei Spiralwickelmembranen mit einem MWCO-Level von 3500 g/mol. Durch eine dreimalige kontinuierliche Diafiltration wurde der Schwefelsäuregehalt auf < 0,2 Gew.-% abgesenkt. Bei einer anschließenden Aufkonzentrierung wurde der Wirkstoffgehalt um 60% erhöht. Der Restmonomergehalt (4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon), bezogen auf die Gesamtmenge an Kondensationsprodukt, nimmt dabei von 15 auf 8 Gew.-% ab.

Beispiel 2

1 mol Phenolsulfonsäure und 3 mol 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon wurden in wäßriger Lösung bei pH 8 mit 2,4 mol Formaldehyd kondensiert. Bei einem Transmembrandruck von 40 bar und einer Temperatur von 55°C wurde das Kondensationsprodukt einer Querstromfiltration unterzogen, wobei Flachmembranen mit einem MWCO-Level von 3500 g/mol in einem Plattenmodul eingesetzt wurden. Durch eine dreimalige kontinuierliche Diafiltration wurde der Sulfatgehalt auf < 0,2 Gew.-% abgesenkt. Der Restmonomergehalt (4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon + Phenolsulfonsäure) nahm dabei von 14 auf 7 Gew.-% ab.

Beispiel 3

1 mol 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon wurden mit 1,2 mol Natriumbisulfit und 2,3 mol Formaldehyd sulfomethyliert, das erhaltene Produkt mit Schwefelsäure und auf pH 5 eingestellt und mit 1,5 mol Harnstoff und weiteren 0,65 mol Formaldehyd nachkondensiert. Anschließend wurde das Kondensationsprodukt bei einem Transmembrandruck von 35 bar und einer Temperatur von 35°C einer Querstromfiltration mittels einer Tubularmembran mit einem MWCO-Level von 2000 g/mol unterzogen. Durch dreifache, diskontinuierliche Diafiltration wurde der Sulfatgehalt auf < 0,2 Gew.-% gesenkt.

Beispiel 4

1 mol Naphthalin wurde mit 1,36 mol Schwefelsäure ca. 3 h bei ca. 145°C sulfoniert und das erhaltene Sulfonierungsgemisch ca. 3 h mit 1 mol Formaldehyd bei 120°C kondensiert, abgekühlt auf ca. 50°C und mit Natronlauge auf pH 6 bis 7 gestellt. Anschließend wurde die Lösung bei 50°C und einem Moduleingangsdruck von 30 bar einer Querstromfiltration unterzogen, wobei Flachmembranen als Membrankissen mit einem MWCO-Level von 3500 g/mol eingesetzt wurden. Durch dreifache Diafiltration wurde der Sulfatgehalt von 11,5 Gew.-% auf < 0,2 Gew.-% gesenkt. Der Restmonomergehalt, bezogen auf die Gesamtmenge des Kondensationsproduktes, nimmt dabei von 5 auf 1 Gew.-% ab.

Beispiel 5

0,66 mol 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon und 0,93 mol Naphthalinsulfonsäure wurden mit 0,82 mol Formaldehyd sauer kondensiert. Die Kondensationslösung wurde bei 50°C und 30 bar Moduleingangsdruck einer Querstromfiltration unterworfen, wobei Spiralwickelmembranen mit einer MWCO-Level von 8000 g/mol eingesetzt wurden. Durch zweifache Diafiltration wurde der Schwefelsäuregehalt von 4 auf < 0,2 Gew.-% gesenkt. Der Restmonomergehalt, bezogen auf die Gesamtmenge des Kondensationsproduktes nahm dabei von 37 auf 19 Gew.-% ab.

Beispiel 6

1 mol Terphenyl technisch bzw. Terphenyl/Diphenylgemisch wurden mit 3 mol Schwefelsäure sulfoniert, das erhaltene Sulfonierungsgemisch mit 0,67 mol Formaldehyd kondensiert und mit Natronlauge neutralisiert. Das Produkt wurde sprühtrocknet.

Beispiel 7

0,38 mol 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon wurden mit Naphthalin- β -sulfosäure, hergestellt aus 1 mol Naphthalin und 1,43 mol Schwefelsäure, gemischt und mit 0,7 mol wäßrigem Formaldehyd kondensiert, mit Natronlauge auf pH ca. 3,5 eingestellt und im Sprühtrockner getrocknet.

Beispiel 8

1 mol Ditolyetherisomergemisch wurde mit 2 mol Schwefelsäure sulfoniert und das erhaltene Gemisch von Dito-

lythersulfonsäuren mit 1 mol 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon in wäßriger Lösung mit 0,93 mol Formaldehyd kondensiert, mit Natronlauge auf pH ca. 3,5 eingestellt und sprühgetrocknet.

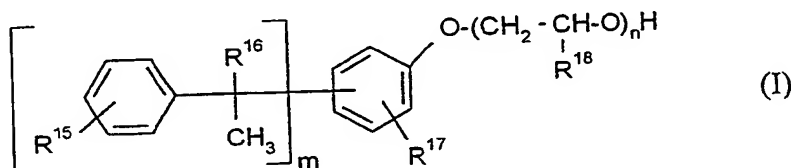
Beispiel 9

0,3 mol 2-Hydroxybiphenyl wurden mit 0,37 mol Schwefelsäure sulfoniert, mit 0,23 mol Formaldehyd kondensiert und mit Natronlauge auf pH 6 eingestellt und sprühgetrocknet.

Beispiel 10

Herstellung eines Dispergiermittels gemäß Formel (II)

In einer mit Stickstoff gespülten 2 l Rührwerksapparatur wurden (0,975 mol) 1061 g Tristyrylphenyloxyethylat-Emulgator der Formel (I)



worin

m: 2,7

n: 16

R₂: H

R₁₅: H und

R₁₇: H bedeutet,

R₁₈: H

mit einer statistischen Kettenlänge von ca. 16 EO-Einheiten vorgelegt und bei 85°C mit (0,975 mol) 97,5 g Bernsteinsäureanhydrid versetzt.

Man rührte unter schwachem Stickstoffstrom 3 Stunden bei 85°C, wobei die anfangs trübe Suspension dünnflüssiger und klar wurde.

Man kühlte auf 50°C ab und filtrierte über eine G-2 Glasfritte. Es wurden 1.149 g einer viskosen, wasserhellen bis gelblichen Flüssigkeit mit folgenden Eigenschaften gewonnen:

pH-Wert 1%ig in vollentsalztem Wasser = 3,7

Trübungspunkt 1%ig in vollents. Wasser = 45–46°C

Säurezahl = 47,4 mg KOH/g

Verseifungszahl = 95,2–100%.

Die so erhaltene Mischung besitzt mehr als 90% des Dicarbonsäurehalbesters gemäß Formel (II).

Beispiel 6a

Alternativ wurde die Kondensationslösung aus Beispiel 6 vor Zugabe von Natronlauge wie in Beispiel 5 membran-technisch bearbeitet, wodurch eine schwefelsäurefreie und monomerenarme Präparation erhalten wurde.

Beispiel 7a

Alternativ wurde die Kondensationslösung aus Beispiel 7 vor Zugabe der Natronlauge wie in Beispiel 5 membran-technisch bearbeitet, wodurch eine schwefelsäurefreie und monomerenarme Präparation erhalten wurde.

Beispiel 8a

Alternativ wurde die Kondensationslösung aus Beispiel 8 nach Zugabe der Natronlauge auch bei 55°C und einem Moduleingangsdruk von 30 bar einer Querstromfiltration unterworfen. Zum Einsatz kamen dabei Ultrafiltrationsmembranen als Flachmembranen (MWCO 8000 g/mol), die auf einem Plattenmodul montiert waren. Durch dreifache Diafiltration und abschließende Aufkonzentrierung wurde der Sulfatgehalt von 5,0 auf < 0,2% gesenkt. Monomeres 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon kristallisierte im erhaltenen Permeat aus.

Beispiel 9a

Alternativ wurde die Kondensationslösung aus Beispiel 9 nach Zugabe der Natronlauge auch bei 45°C und einem Moduleingangsdruk von 20 bar einer Querstromfiltration unterworfen. Zum Einsatz kamen dabei Ultrafiltrationsmembranen als Flachmembranen (MWCO 3500 g/mol) als Membrankissen. Durch zweifache Diafiltration und abschließende Aufkonzentrierung wurde der Sulfatgehalt von 5,2 auf 0,3% gesenkt.

Beispiel 11

An einem Laborschnellrührer wurden
 53,6 Gew.-Teile deionisiertes Wasser vorgelegt und unter Rühren
 8,2 Gew.-Teile des Dispergiermittels (Komp. b, b1) gemäß Beispiel 9,
 8,0 Gew.-Teile Polyethylenglykol mit einem mittleren Molekulargewicht von 400 g/mol (PEG 400; Komp. c),
 0,2 Gew.-Teile 1,2-Benzisothiazol-3-(2H)-on als Konservierungsmittel homogen eingetragen und vollständig gelöst.
 Anschließend wurden
 30 Gew.-Teile des Pigmentes Color Index Pigment Blue 15 : 3 (B.E.T. = 68 m²/g) eingetragen und vollständig homogenisiert.
 Im Anschluß daran wurde die Suspension mittels verdünnter Natronlauge auf einen pH-Wert von 7,0 eingestellt und in einer 1-l-Laborperlmühle unter Einsatz von Glasperlen mit einem Durchmesser von 0,47–0,63 mm unter Kühlung 60 Minuten gemahlen.
 Man erhielt eine 30%ige blaue Pigmentpräparation mit sehr guter Fließfähigkeit und Lagerstabilität, bei Verwendung in handelsüblichen wäßrigen Dispersionsanstrichsystemen und Lacksystemen hervorragend verträglich ist und sich durch hohe Farbstärke auszeichnet.
 Die so erhaltene Pigmentpräparation wurde zur Verwendung in einer Drucktinte für den Ink-Jet-Druck auf eine Pigmentkonzentration von 4% verdünnt, wobei die Zusammensetzung und Parameter der Drucktinte wie folgt gewählt wurden:

Deionisiertes Wasser: 72,7 Gew.-%
 Polyethylenglykol (Mw: 800 g/mol): 9,0 Gew.-%
 30% Pigmentpräparation: 13,3 Gew.-%
 2-Pyrrolidon: 5,0 Gew.-%
 pH-Wert: 7,2
 Oberflächenspannung: > 30 mN/m
 max. Teilchengröße (Scheibenzentrifuge): < 0,2 µm.

Die Drucktinte ließ sich auf einem handelsüblichen Tintenstrahldrucker (HP, Desk Jet® 690 C, nach Austausch der ursprünglich vorhandenen blauen Farbstofftinte durch die erfindungsgemäße Drucktinte) einwandfrei verdrucken und ergab Druckbilder mit hoher Farbstärke und Brillanz, sowie gute Wasser- und Markerechtheit.

Beispiel 12–28

Wie in Beispiel 11 beschrieben, wurden weitere vorteilhafte, hochkonzentrierte Pigmentpräparationen unter Verwendung der in Tabelle 1 angegebenen Komponenten hergestellt.

Die Einstellung des pH-Wertes auf den angegebenen Wert erfolgte gegebenenfalls vor der Mahlung durch Zugabe von verdünnter Natronlauge beziehungsweise verdünnter Schwefelsäure. Die Bestimmung der Viskosität erfolgte 24 h nach Fertigstellung der Präparationen an einem Rotationsviskosimeter der Fa. Haake, Typ Viskotester VT 550, Drehkörper E 100. Die Viskositätsangaben beziehen sich auf eine Messung bei Raumtemperatur und einer Schergeschwindigkeit von 70 s⁻¹.

Die Prozentangaben zu den verwendeten Dispergiermitteln (Komp b)) bezeichnen den Feststoffgehalt der jeweiligen wäßrigen Lösung.

Tabelle 1: Zusammensetzung erfindungsgemäßer Pigmentpräparationen (Beispiele 11-28)

Beispiel	(Komp. a) Color Index Pigment (B.E.T)	Gew. %	(Komp. b) Dispergiemit- tel (Feststoffge- halt)	Gew. %	(Komp. d) Dispergier- mittel	Gew. %	Komp. c)	Gew. %	Konserv.- mittel gem. Bsp. 11 Gew. %	Wasser Gew. %	pH	Viskosität mPas
11	Pigment Blue 15:3 (68 m ² /g)	30	gem. Bsp. 9 (sprühtrock- net)	8,2	-	-	PEG 400 I)	8	0,2	53,6	7	105
12	Pigment Blue 15:3 (68 m ² /g)	30	gem. Bsp. 7 (sprühtrock- net)	8,2	-	-	PEG 400 I)	8	0,2	53,6	7,4	165
12a	Pigment Blue 15:3 (68 m ² /g)	35	gemäß Bsp. 7a (30 %)	23,8	-	-	PEG 400 I)	8	0,2	33	7,6	254
13	Pigment Violet 23 (85 m ² /g)	30	gem. Bsp. 2 (28%) + gem. Bsp. 5 (30%)	27,3 16,8	gem. Bsp 10	1,3	PEB 400 I)	5	0,25	19,35	7,3	156
14	Pigment Violet 23 (85 m ² /g)	30	gem. Bsp. 2 (28%) + gem. Bsp. 4 (93,4%)	27,3 5,4	gem. Bsp. 10	1,3	Tripropylen- glykol	5	0,25	30,75	7,8	247

Beispiel	(Komp. a) Color Index Pigment (B.E.T)	Gew. %	(Komp. b) Dispergiermit- tel (Feststoffge- halt)	Gew. %	(Komp. d) Dispergier- mittel	Gew. %	Komp. c)	Gew. %	Konserv.- mittel gem. Bsp. 11 Gew. %	Wasser Gew. %	pH	Viskosität mPas
15	Pigment Yellow 110 (55 m ² /g)	25	gem. Bsp. 9 (sprühgetrock- net)	5,5	-	-	Tripropylen- glykol	8	0,2	61,3	7,5	137
15 a	Pigment Yellow 110 (55 m ² /g)	28	gem. Bps. 9a (30%)	18,3	-	-	Tripropylen- glykol	8	0,2	45,5	7,4	117
16	Pigment Yellow 153 (14 m ² /g)	35	gem. Bsp. 4 (sprühgetrock- net)	0,5	Sulfitlignin Na-Salz	1,2	Tripropylen- glykol	8	0,2	55,15	7,5	8,3
17	Pigment Yellow 155 (31 m ² /g)	30	gem. Bsp. 5 (30%)	6,2	-	-	PEG 400 I)	10	0,25	53,55	7,3	127
18	Pigment Orange 36 (20 m ² /g)	30	gem. Bsp. 8 (sprühgetrock- net)	2,4	-	-	PEG 400 I)	8	0,25	59,35	6,9	75
18 a	Pigment Orange 36 (20 m ² /g)	35	gem. Bsp. 8a (30%)	8,5	-	-	PEG 400 I)	8	0,25	48,25	7,2	98

Beispiel	(Komp. a) Color Index Pigment (B.E.T)	Gew. %	(Komp. b) Dispergiertel (Feststoffgehalt)	Gew. %	(Komp. d) Dispergiermittel	Gew. %	Komp. c	Gew. %	Konserv.- mittel gem. Bsp. 11 Gew. %	Wasser Gew. %	pH	Viskosität mPas
19	Pigment Orange 72 (37 m ² /g)	35	gem. Bsp. 4 (sprühtrocknet)	2,5	-	-	Propandiol 1.2	10	0,1	52,4	7,2	255
20	Pigment Orange 72 (37 m ² /g)	35	gem. Bsp. 4 (sprühtrocknet) + gem. Bsp. 2 (28%)	1,4 13,9	-	-	Tripropylen- glykol	8	0,25	41,45	7,2	96
21	Pigment Red 242 (27 m ² /g)	30	gem. Bsp. 1 (22%)	14,7	gem. Bsp. 10	0,45	PEG 400 ¹⁾	10	0,25	44,6	6,8	229
22	Pigment Red 242	35	gem. Bsp. 1 (22%)	17,2	oxalkyliert. Rizinusöl (40 ME Ethylenoxid)	0,5	PEG 400 ¹⁾	8	0,25	39,05	7,2	125

Beispiel	(Komp. a) Color Index Pigment (B.E.T)	Gew. %	(Komp. b) Dispergiermit- tel (Feststoffge- halt)	Gew. %	(Komp. d) Dispergier- mittel	Gew. %	Komp. c)	Gew. %	Konserv.- mittel gem. Bsp. 1) Gew. %	Wasser Gew. %	pH	Viskosität mPas
23	Pigment Red 272 (27 m ² /g)	30	gem. Bsp. 1 (22%) + gem. Bsp. 2 (28%)	5,4 8,6	gem. Bsp. 10	0,5	PEG 400 ¹⁾	8	0,25	47,25	7,8	190
24	Pigment Red 272 (27 m ² /g)	40	gem. Bsp. 3 (30%)	10,8	Sulfitlignin Na-Salz	10,8	Propandiol 1.2	12	0,1	26,3	7,7	225
25	Pigment Red 254 (26 m ² /g)	30	gem. Bsp. 9 (sprühgetrock- net)	3,6	gem. Bsp. 10	0,5	PEG 400 ¹⁾	8	0,2	57,7	7,6	28
25 a	Pigment Red 254 (26 m ² /g)	35	gem. Bsp. 9a (30%)	9,1	gem. Bsp. 10	0,5	PEG 400 ¹⁾	8	0,2	47,2	7,2	75
26	Pigment Red 254 (26 m ² /g)	35	gem. Bsp. 1 (22%)	8,2	-	-	Propandiol 1.2	12	0,1	44,7	7	47

Beispiel	(Komp. a) Color Index Pigment (B.E.T)	Gew. %	(Komp. b) Dispergiert- mittel (Feststoffge- halt)	Gew. %	(Komp. d) Dispergier- mittel	Gew. %	Komp. c)	Gew. %	Konserv.- mittel gem. Bsp. 11 Gew. %	Wasser Gew. %	pH	Viskosität mPas
27	Pigment Red 254 26 m ² /g	40	gem. Bsp. 5 (30%)	6,25	-	-	Tripropylen- glykol	8	0,25	45,5	7,2	80
28	Pigment Red 254 (26 m ² /g)	40	gem. Bsp. 2 (28%)	11,4	gem. Bsp. 10	1	Tripropylen- glykol	8	0,25	39,35	7,7	122

1) Polyethylenglykol mit einem mittleren Molekulargewicht von 400 g/mol

Prüfung des Schaumverhaltens der erfindungsgemäßen Pigmentpräparationen

Prüfmethode

In einem 100 ml-Glasmeßzylinder wurden 0,8 g der zu prüfenden Pigmentpräparation eingefüllt und mit 80 ml Leitungswasser bzw. deionisiertem Wasser (Edelwasser) aufgefüllt. Anschließend wurde der verschlossene Meßzylinder 20 mal von Hand horizontal geschüttelt und die Schaumhöhe [mm] sofort und nach 2,5, 5 und 10 min visuell ermittelt.

Schaumhöhe (mm) nach 10 min	Beurteilung
>25	schäumend
15-25	schwach schäumend
5-15	schaumarm
0-5	schaumfrei

Alle erfindungsgemäßen Pigmentpräparationen gemäß Beispielen 11-28 sowie 12a, 15a, 18a und 25a konnten als schaumfrei beziehungsweise schaumarm beurteilt werden.

Wie aus Tabelle 2 ersichtlich, nimmt die Schaumhöhe über die Meßeinheit rasch ab, d. h. die Präparationen erfüllen in nahezu allen Fällen das Kriterium "schaumarm" bereits nach 2,5 min.

Tabelle 2

Prüfergebnis Schaumverhalten

Pigment- präparation gemäß	Schaumhöhe in Leitungswasser				Schaumhöhe in Edelwasser			
	sofort (mm)	nach 2,5 min (mm)	nach 5 min (mm)	nach 10 min (mm)	sofort (mm)	nach 2,5 min (mm)	nach 5 min (mm)	nach 10 min (mm)
Beispiel 11	25	4	3	0	28	10	6	3
Beispiel 12	18	1	1	0	20	9	8	5
Beispiel 14	22	5	3	3	20	17	15	15
Beispiel 17	28	11	7	6	26	16	14	9
Beispiel 20	5	0	0	0	6	2	1	1
Beispiel 21	33	14	11	7	29	9	7	6
Beispiel 23	30	19	16	10	35	15	14	9
Beispiel 28	15	1	1	0	20	1	0	0

Anwendungsbeispiele 29-36

Die sehr gute Eignung der erfindungsgemäßen Pigmentpräparationen für die Massefärbung von Papier wurde nach folgendem Verfahren geprüft:

a) Herstellung des Papierrohstoffes

In einem Laborholländer wurde eine Stoffmischung bestehend aus
70 Gew.-% gebleichtem Eukalyptuszellstoff
30 Gew.-% gebleichtem Kiefersulfatzellstoff
bei einer Stoffichte von 3% auf 25°SR in Leitungswasser gemahlen.

b) Blattbildung und Einfärbung

In einem Färbeglas (1000 ml) wurden 2,5 g des oben gemahlten Faserstoffes (fest) unter ständigem Rühren in 600 ml Leitungswasser verdünnt und 30 Gew.-% Titandioxid-Pigment (Bayertitan® R-PL-1, Bayer AG) bezogen auf Faserstoff fest, als 10 Gew.-%ige wäßrige Dispersion zugegeben. Nach 10 min Rühren wurde die zur Einstellung einer Richttypentiefe von 1/25 (DIN 54000) benötigte Menge der jeweiligen Pigmentpräparation (siehe unten) zugefügt und nach einer Rührzeit von 5 min. 5 Gew.-% Nadavin®DHF, Bayer AG, bezogen auf Faserstoff zugegeben. Falls erforder-

lich wurde nach weiteren 10 min der pH-Wert auf 6,5-7,0 eingestellt.

Auf einer Blattbildungsanlage (System Rapid-Köthen®) wurde die Blattbildung durchgeführt und anschließend das Blatt bei ca. 95°C in ca. 8 min. im Trockenschrank getrocknet.

Die Ermittlung der benötigten Menge der jeweiligen Pigmentpräparation für 1/25 Richttyptiefe erfolgte anhand des oben beschriebenen Verfahrens durch Messung der Farbstärkedifferenz auf einem Meßgerät Typ Macbeth Color Eye 7000 gegen ein coloristisch entsprechendes Textilmuster (1/25 Richttyptiefe), dessen Farbstärke zu 100% gesetzt wurde.

Nach Ermittlung der für 1/25 Richttyptiefe benötigten Menge der jeweiligen Pigmentpräparation wurden auf einer Laborpapiermaschine analoge Stufenlösungen nach oben genannten Rezepturen gefertigt.

Diese eingefärbten Rohpapiere wurden auf Lichtechtheit (DIN 54004), Styrol- und Weichmacher-(Dibutylphthalat)echtheit geprüft. Die Bewertung erfolgte nach 24 Stunden Eintauchen der gefärbten Papierstreifen hinsichtlich Ausbluten und evtl. Anfärbung der Lösung.

Ebenso erfolgte eine Prüfung der Säureechtheit (10%ige Schwefelsäure) und Alkaliechtheit (10%ige Sodalösung) durch Einwirkung eines Tropfens der jeweiligen Lösung über 1 min. auf das gefärbte Papier, Wegnahme des Überschusses mittels Filterpapier und Beurteilung der Papiere in feuchtem Zustand.

Echtheitsbewertung:

gut: +

eingeschränkt: +/-

schlecht: -

Die Verwendung der erfindungsgemäßen Pigmentpräparationen ergab sehr farbstarke, brillante Einfärbungen mit ausgezeichneten Echtheiten. Die Prüfergebnisse der Anwendungsbeispiele 29-36 sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Anwendungs- beispiel	verwendete Pigment- präparation gemäß	benötigte Menge Pigmentpräparation für 1/25 Richttyp- tiefe % / Faserstoff	Lichtechntheit DIN 54004 Stufe	Säure- echtheit	Alkali- echtheit	Styrol- echtheit	Weich- macher- echtheit
29	Beispiel 11	3	6-7	+	+	+	+
30	Beispiel 12	3	6-7	+	+	+	+
31	Beispiel 14	2,2	5-6	+	+	+	+
32	Beispiel 17	3,2	7	+	+	+	+
33	Beispiel 20	3	7-8	+	+	+	+
34	Beispiel 21	4,7	7	+	+	+	+
35	Beispiel 23	3,3	8	+	+	+	+
36	Beispiel 28	2,3	6-7	+	+	+	+

Die erfindungsgemäßen Pigmentpräparationen eigneten sich insbesondere auch zur Einfärbung von sogenannten Dekorlaminatpapieren, wie sie zur Herstellung von Dekorschichtpreßstoffen verwendet werden.

Beispielsweise wurden jeweilige Rohpapiere, hergestellt gemäß Anwendungsbeispiel 29-36 mit einer 50%igen wäßrigen Melaminformaldehyd-Lösung auf einen Harzanteil von ca. 56% beschichtet, im Trockenschrank-Durchlaufverfahren 2,5 min bei 120°C auf eine Restfeuchte von ca. 4-6 Gew.-% vorkondensiert und 5 min bei verschiedenen Temperaturen von 150 bis 180°C und einem Druck von 10 N/mm² auf einer Hochdruckpresse zu einem Laminat verpreßt.

Der Laminataufbau bestand aus:

- 1 Preßplatte, verchromt,
- 2 gering pigmentierte Underlaypapiere (melaminharzgetränkt)
- 2 Natronkraftpapiere (phenolharzgetränkt)
- 1 erfindungsgemäß pigmentiertes Dekorpapier (gem. Beispiel 29-36)
- 1 Preßplatte, verchromt.

Die erfindungsgemäß pigmentierten Papiere (Dekorpapiere) ließen sich in dem angegebenen Temperaturbereich einwandfrei verpressen und ergaben hoch brillante und farbstarke Lamine. Eine Farbnuancen-Verschiebung bei Verpressung mit 150°C und 180°C konnte nicht festgestellt werden.

Anwendungsbeispiel 37

3 Gew.-Teile einer Pigmentpräparation, hergestellt gemäß Beispiel 28, wurde von Hand 5 Minuten in 100 Gew.-Teile einer handelsüblichen Dispersionsanstrich-Weißfarbe (Tinova® Täcklasur, Fa. Akzo Nobel) homogen eingerührt, und ergaben einen brillanten, farbstarken, flockungsstabilen und stippenfreien Anstrich, der durch weiteres Mischen mittels eines Schnellrührers über 3 min. nicht mehr verbessert werden konnte.

Auch ein 10%-Anstrich ergab ein gleich gutes Eigenschaftsbild.

1. Wäßrige Pigmentpräparationen, enthaltend
 - a) wenigstens ein Pigment,
 - b) wenigstens ein Kondensationsprodukt auf Basis von
 - A) sulfonierten Aromaten,
 - B) Aldehyden und/oder Ketonen und gegebenenfalls
 - C) einer oder mehrerer Verbindungen, ausgewählt aus der Gruppe der nicht sulfonierten Aromaten, Harnstoff und Harnstoffderivaten und
 - c) wenigstens ein Polyetherpolyol mit einem Siedepunkt bei Normaldruck von größer 150°C.
2. Wäßrige Pigmentpräparationen gemäß Anspruch 1, enthaltend als Komponente b) wenigstens ein Kondensationsprodukt auf Basis von
 - A) wenigstens einem sulfonierten Aromaten, ausgewählt aus der Gruppe von Naphthalinsulfonsäuren, Phenolsulfonsäuren, Dihydroxybenzolsulfonsäuren, sulfonierte Ditolyether, sulfomethyliertes 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon, sulfoniertes Diphenylmethan, sulfoniertes Biphenyl, sulfoniertes Hydroxybiphenyl, insbesondere 2-Hydroxybiphenyl, sulfoniertes Terphenyl und Benzolsulfonsäuren,
 - B) Formaldehyd und gegebenenfalls
 - C) einer oder mehreren Verbindungen, ausgewählt aus der Gruppe von Phenol, Kresol, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon, Dihydroxydiphenylmethan, Harnstoff, Dimethylolharnstoff, Melamin und Guanidin.
3. Wäßrige Pigmentpräparationen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Kondensationsprodukt der Komponente 3 einen mittleren Kondensationsgrad von 1 bis 150, insbesondere 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 5, besitzt.
4. Wäßrige Pigmentpräparationen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Restmonomergehalt des Kondensationsproduktes der Komponente
 - b) weniger als 30 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 20 Gew.-%, insbesondere weniger als 10 Gew.-%, bezogen auf das Kondensationsprodukt, beträgt.
5. Wäßrige Pigmentpräparationen gemäß Anspruch 1, enthaltend
 - 2 bis 70, insbesondere 10 bis 50 Gew.-% Pigment der Komponente a), insbesondere organisches Pigment, bezogen auf die Präparation,
 - 0,1 bis 120, insbesondere 0,2 bis 60 Gew.-% Kondensationsprodukt der Komponente b), bezogen auf Pigment der Komponente a),
 - 1 bis 30, vorzugsweise 2 bis 20 Gew.-% Polyetherpolyol der Komponente c), bezogen auf die Präparation sowie
 - 29 bis 97 Gew.-% Wasser, bezogen auf die Präparation.
6. Wäßrige Pigmentpräparationen gemäß Anspruch 1, enthaltend als Komponente c) Homo-, Co- oder Block-Co-Polyetherpolyole, die durch Umsetzung von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid mit Wasser oder mit niedermolekularen Alkoholen, die mindestens zwei Hydroxygruppen besitzen, insbesondere solche, ausgewählt aus der Gruppe von Ethylenglykol, 1,2- oder 1,3-Propandiol, 1,2- oder 1,4-Butandiol, Hexandiol, Glycerin und Pentaerythrit oder mit niedermolekularen Aminen, die mindestens zwei Aminogruppen mit reaktionsfähigen Wasserstoffatomen tragen, insbesondere solche, ausgewählt aus der Gruppe von Ethylendiamin und Diethylentriamin, hergestellt werden.
7. Wäßrige Pigmentpräparationen gemäß Anspruch 1, enthaltend zusätzlich ein nicht-ionogenes oder anionogenes Dispergiermittel der Komponente d) ausgewählt aus der Gruppe
 - d1) Sulfobornsteinsäureester, Alkylbenzolsulfonate und sulfatierte, alkoxylierte Fettsäurealkohole oder deren Salze und/oder
 - d2) Ligninsulfonate nach dem sulfit- und Kraftverfahren und/oder
 - d3) Oxalkylierungsprodukte und/oder deren Ester, die durch Anlagerung von gegebenenfalls substituierten Styrolen an gegebenenfalls substituierten Phenolen und Umsetzung mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid erhalten werden.
8. Verfahren zur Herstellung der wäßrigen Pigmentpräparationen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die einzelnen Bestandteile der Präparation zusammen mit Wasser in Naßzerkleinerungsaggregaten homogenisiert.
9. Präparationen, enthaltend wenigstens ein Kondensationsprodukt b1) auf Basis von 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon, sulfonierter Ditolyether und Formaldehyd; 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon, Phenolsulfonsäure und Formaldehyd; 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon, Natriumbisulfit, Formaldehyd und Harnstoff, Naphthalinsulfonsäure, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon und Formaldehyd; sulfoniertes Terphenyl und Formaldehyd; oder sulfoniertes 2-Hydroxybiphenyl und Formaldehyd, die einen anorganischen Salzgehalt von < 10 Gew.-%, bezogen auf die Präparation, besitzen.
10. Präparationen gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Kondensationsprodukt b1) einen Restmonomergehalt von weniger als 30 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 20 Gew.-%, insbesondere weniger als 10 Gew.-%, bezogen auf das Kondensationsprodukt b1) besitzt.
11. Präparationen gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Kondensationsprodukt b1) einen mittleren Kondensationsgrad von 1 bis 150, vorzugsweise 1 bis 20, insbesondere von 1 bis 5 besitzen.
12. Verwendung der Präparationen gemäß Anspruch 9 als Gerbstoffe, Verflüssiger, Bohrhilfsmittel oder Dispergiermittel.
13. Verwendung der wäßrigen Pigmentpräparationen nach Anspruch 1 zum Pigmentieren natürlicher oder synthetischer Materialien.
14. Verwendung der wäßrigen Pigmentpräparationen nach Anspruch 1 zum Einfärben von Papier in der Masse.

Non-Woven, Folien sowie Papierstreichfarben.

15. Verwendung der wäßrigen Pigmentpräparationen nach Anspruch 1, zum Pigmentieren von wäßrigen Lacksystemen, insbesondere Polyacrylat-, Polyester- oder Polyurethansystemen sowie zum Einfärben von Dispersionsanstrichfarben und zur Herstellung von wäßrigen Druckfarben.

16. Verwendung der wäßrigen Pigmentpräparationen nach Anspruch 1 zum Pigmentieren für den Ink-Jet-Druck.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65